

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-145561

(43)Date of publication of application : 20.05.2003

(51)Int.Cl.

B29C 41/12
C08G 73/10
C08J 5/18
// B29K 77:00
B29L 7:00
C08L 79:08

(21)Application number : 2001-345836

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 12.11.2001

(72)Inventor : HONDA SUSUMU
NISHIO REI
SADANOBU JIROU

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyimide film having a high elastic modulus and good dimensional stability.

SOLUTION: In the method for producing the polyimide film, a highly swelled gel film produced by introducing a polyamic acid solution with poly(p-phenylene-3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxyimide) having a high elastic modulus and good dimensional stability cast into a polyamide acid settling solvent containing a dewatering condensation agent is stretched while being swelled.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

**Japanese Unexamined Patent Publication
No. 145561/2003 (*Tokukai* 2003-145561)**

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See also the attached English Abstract.

[0014]

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

The present invention is a method for producing a polyimide film, including the steps of: (1) preparing a solution including polyamic acid whose main repeating unit is polyamic acid derived from p-phenylenediamine and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride and at least one solvent selected from the group consisting of N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone, and 1,3-dimethylimidazolidinone; (2) flow-casting the solution prepared in the step (1) onto a supporter to form a film, and immersing the film and the supporter in a mixed solvent including at least one member selected from the at least one solvent, acetic anhydride, and an organic amine compound, thereby

forming a gel film in which at least a part of polyamic acid is converted into polyimide; (3) stripping the gel film from the supporter and cleaning the gel film if necessary, and biaxially drawing the gel film thereafter; and (4) thermally processing the biaxially drawn film to form a biaxially orientated polyimide film.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-145561

(P2003-145561A)

(43)公開日 平成15年5月20日(2003.5.20)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 2 9 C 41/12		B 2 9 C 41/12	4 F 0 7 1
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 F 2 0 5
C 0 8 J 5/18	CFG	C 0 8 J 5/18	CFG 4 J 0 4 3
// B 2 9 K 77:00		B 2 9 K 77:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-345836(P2001-345836)

(22)出願日 平成13年11月12日(2001.11.12)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 本多 勲

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 西尾 玲

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドフィルムの製造法

(57)【要約】

【課題】 高弾性率、高熱寸法安定性ポリイミドフィルムの製造法を提供する。

【解決手段】 高弾性率、高熱寸法安定性のポリ(p-フェニレン-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボキシイミド)の流延したポリアミック酸溶液を、脱水縮合剤を含有するポリアミド酸非沈降性溶剤中に導入することにより調製した高度に膨潤したゲルフィルムを膨潤状態で延伸することを特徴とするポリイミドフィルムの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) p-フェニレンジアミンと3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から由来するポリアミック酸を主たる繰り返し単位とするポリアミック酸とN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンおよび1, 3-ジメチルイミダゾリジノンよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶媒からなる溶液を調製し;

(2) 上記溶媒から選ばれる少なくとも一種、無水酢酸、および有機アミン化合物からなる混合溶媒中に、上記工程(1)で調製した溶液を支持体上に流延してフィルムを得て、さらに該フィルムを支持体と一緒に浸漬してポリアミック酸の少なくとも一部がポリイミドに変換されたゲル状フィルムを形成し;

(3) 得られたゲル状フィルムを支持体から分離し、必要に応じ洗浄した後、二軸延伸し、次いで

(4) 得られた二軸延伸フィルムを熱処理に付して二軸配向ポリイミドフィルムを形成する、ことを特徴とするポリイミドフィルムの製造法。

【請求項2】 工程(2)のゲル状フィルムにおいて、イミド基分率(ジアミン成分のアミノ基の窒素原子に対する、イミド基の窒素原子の割合をいう)が40%~100%である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 工程(3)で二軸延伸に付すゲル状フィルムにおける膨潤度300~2000%である請求項1に記載の方法。

【請求項4】 工程(4)の熱処理を定長ないし緊張下に300~550℃の温度で実施する請求項1に記載の方法。

【請求項5】 工程(2)において用いられる有機アミン化合物がピリジンまたはピコリンである請求項1に記載の方法。

【請求項6】 工程(2)において用いられる有機アミン化合物がトリエチレンジアミンまたは4-ジメチルアミノピリジンである請求項3に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高度に機械特性および熱寸法安定性の改善されたポリイミドフィルムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】全芳香族ポリイミドはその優れた耐熱性や機械物性から幅広く工業的に利用され、特にそのフィルムは電子実装用途をはじめとする薄層電子部品の基材として重要な位置を占めるにいたっている。近年電子部品の小型化への強い要請から、より厚さの薄いポリイミドフィルムが要求されているが、厚みの減少にともない高い剛性を有することがフィルムの実用上あるいはハンドリング上不可欠の条件となる。全芳香族ポリイミドフ

ィルムは剛直な構造を有するものの、例えば全芳香族ポリイミドフィルムと比較して必ずしも高ヤング率を実現されているとはいえず、市販される最高の弾性率のポリイミドフィルムである宇部興産製U-Pilex Sでさええたかだか9 GPaのレベルにとどまるのが現状である。また、面内(X-Y)方向の熱膨張係数は、チップサイズの大型化に伴い、LSIチップとサブストレートの熱膨張係数の整合性が重要であり、将来的には広範囲な用途で10 ppm/°C以下が必要になると予想される。

【0003】全芳香族ポリイミドフィルムで高弾性率および熱寸法安定性を実現する方法として、(1)ポリイミドを構成する分子骨格を剛直かつ直線性の高い化学構造とすること、(2)ポリイミドを物理的な方法で分子配向させること、が考えられる。

【0004】(1)の化学構造としては酸成分としてピロメリット酸、あるいは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、アミン成分としてp-フェニレンジアミン、ベンジジンあるいはそれらの核置換体のさまざまな組み合わせで素材検討がなされてきた。例えば、特開平11-246685号公報には、ビフェニルテトラカルボン酸成分とフェニレンジアミンとを主成分とし、高弾性率を有する芳香族ポリイミドフィルムが記載されている。

【0005】しかし、実際には10.2 GPaを超える弾性率を有するフィルムは得られていない。

【0006】一方、(2)のポリイミドを延伸配向させる方法として、特開昭62-214927号公報にはビフェニルテトラカルボン酸を主成分とするテトラカルボン酸成分と、フェニレンジアミンを主成分とするジアミン成分から得られたポリアミック酸溶液をキャスト後、乾燥して、有機極性溶媒を含有する自己支持性の未延伸成形体を得た後、延伸し、熱処理することで高弾性ポリイミド延伸成形体を得られている。

【0007】特開昭63-147625号、特開平3-264332号、高分子論文集Vol. 65, No. 5, P282-290には、有機極性溶媒を含有する自己支持性の未延伸成形体をポリアミック酸不溶の膨潤溶媒で膨潤させた後、膨潤溶媒中で延伸、熱処理することで得られる高弾性ポリイミド延伸成形体および製造する方法が記載されている。

【0008】また、特開昭63-297029号公報、特開昭64-20238号公報にはイミド化剤を含有する芳香族ポリアミック酸溶液をキャストしたのち、乾燥、延伸、熱処理することでポリイミド延伸成形体を得る方法が記載されている。

【0009】しかし、いずれも面内にバランスのとれた二軸延伸については記述されていない。

【0010】また、特開平5-237928号公報には、二軸延伸配向させることにより等方性で熱膨張係数

10

20

30

40

50

が未延伸フィルムよりも少なくとも10%小さいポリイミドフィルムを得る方法が記載されている。

【0011】しかし、10ppm/°C以下の熱膨張係数を有するポリイミドフィルムは得られていない。

【0012】われわれは、鋭意検討した結果、剛直系ポリイミドであるポリ(p-フェニレン-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボキシイミド)を高配向させることにより、高弾性率および高い熱寸法安定性を有するフィルムが得られることを見出し本発明に到達した。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来の技術では実現できなかった高配向化による機械的性質、特にヤング率および熱寸法安定性の改善されたポリイミドフィルムの製造法に関わるものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)p-フェニレンジアミンと3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から由来するポリアミック酸を主たる繰り返し単位とするポリアミック酸とN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンおよび1,3-ジメチルイミダゾリジノンよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶媒からなる溶液を調製し；

(2)上記溶媒から選ばれる少なくとも一種、無水酢酸、および有機アミン化合物からなる混合溶媒中に、上記工程(1)で調製した溶液を支持体上に流延してフィルムを得て、さらに該フィルムを該支持体と一緒に浸漬してポリアミック酸の少なくとも一部がポリイミドに変換されたゲル状フィルムを形成し；

(3)得られたゲル状フィルムを支持体から分離し、必要に応じ洗浄した後、二軸延伸し、次いで

(4)得られた二軸延伸フィルムを熱処理に付して二軸配向ポリイミドフィルムを形成することを特徴とするポリイミドフィルムの製造法である。

【0015】さらに詳しくは、工程(2)のゲル状フィルムにおいて、イミド基分率(ジアミン成分のアミノ基の窒素原子に対する、イミド基の窒素原子の割合をいう)が40%~100%、より好ましくは工程(3)で二軸延伸に付すゲル状フィルムが300~2000%の膨潤度を有し、工程(4)の熱処理を定長ないし緊張下に300~550°Cの温度で実施するポリイミドフィルムの製造法である。なお膨潤度は乾燥状態の重さを W_1 、膨潤時の重さを W_2 とした場合の $(W_2/W_1 - 1) \times 100$ で表される。

【0016】上記ポリイミドでp-フェニレンジアミンとは異なる芳香族ジアミン成分として、m-フェニレンジアミン、1,4-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノナフタレン、

2,6-ジアミノアントラセン、2,7-ジアミノアントラセン、1,8-ジアミノアントラセン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノ(m-キシレン)、2,5-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,5-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノトルエンベンジジン、3,3'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジクロロベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、2,2'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルメタン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ピリジン、1,4-ビス(3-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)アミンビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミンビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミンビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、1,1-ビス(3-アミノフェニル)エタン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]

ル]メタン、ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2,2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2,2-ビス[3,5-ジプロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等およびそれらのハロゲン基あるいはアルキル基による芳香核置換体が挙げられる。

【0017】ジアミン成分は、p-フェニレンジアミン単独から、あるいはp-フェニレンジアミンおよび上記のごときそれと異なる芳香族ジアミンとの組み合わせからなる。後者の組み合わせの場合、p-フェニレンジアミンは、全ジアミン成分に基づき、好ましくは90モル%を超える割合、すなわちそれとは異なる芳香族ジアミンが10モル%未満からなる。

【0018】また3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とは異なる芳香族テトラカルボン酸二無水物成分として、ピロメリット酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピリジントテトラカルボン酸二無水物、2,3,4,5-チオフェンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3',3,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,6,7

-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,6,7-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,9,10-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,6-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ピリジン二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、等が挙げられる。

【0019】テトラカルボン酸成分は、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物単独から、あるいは3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および上記のごときそれと異なる芳香族テトラカルボン酸との組み合わせからなる。後者の組み合わせの場合、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物は、全テトラカルボン酸成分に基づき、好ましくは90モル%を超える割合すなわちそれとは異なる芳香族ジアミンが10モル%未満からなる。

【0020】p-フェニレンジアミン成分が100モル%からなるジアミン成分と、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物成分100モル%からなる芳香族テトラカルボン酸成分からなるポリアミック酸から導かれるポリイミドであるとき、より好ましくヤング率および高い熱寸法安定性が発現する。

【0021】本発明のポリイミドフィルムのポリイミドのイミド基分率は95%以上が好ましい。イミド基分率とはジアミン成分のアミノ基の窒素原子に対する、イミ

ド基の窒素原子の割合（モル％）をいう。イミド基分率が95％以下ではポリイミドフィルムの耐加水分解性が低下する。

【0022】本発明で製造されたポリイミドフィルムはこれまでにない高い弾性率と、弾性率のフィルム面内におけるバランスに優れるという実用的に優れた特性を有する。すなわちヤング率がいずれも10.2GPaを超える直交する2方向がフィルム面内に存在する。

【0023】また、面内方向熱膨張係数が10ppm以下であり、高い熱寸法安定性を有する。

【0024】本発明者らは、剛直な構造を有する芳香族ポリイミドを高度に延伸し分子配向させる技術を検討した結果、前駆体アミド酸を特定の方法で化学処理することによって調製されたゲル体が室温付近の低温で高い延伸性を有することから、このゲル体を膨潤状態で延伸後熱処理することで弾性率の大幅に改善された面内の機械的性質および熱寸法安定性のバランスのとれたポリイミドフィルムが得られることを見出し、またこのゲル調製法及びゲルの延伸方法をポリ（p-フェニレン-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボキシイミド）に適用することにより、従来到達不可能であったバランスのとれた高弾性率、実用的な強度・靱性と高い熱寸法安定性をあわせもつポリ（p-フェニレン-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボキシイミド）が得られることを見出し本発明に到達した。

【0025】本発明のポリイミドフィルムを製造する方法を以下に詳しく記載する。

【0026】（1）p-フェニレンジアミンと3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から由来するポリアミック酸を主たる繰返し単位とするポリアミック酸とN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンおよび1, 3-ジメチルイミダゾリジノンよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶媒からなる溶液を調製し

（2）上記溶媒から選ばれる少なくとも一種、無水酢酸、および有機アミン化合物の混合溶媒中に、上記工程（1）で調製した溶液を支持体上に流延して得られたフィルムを該支持体と一緒に浸漬してポリアミック酸の少くとも一部がポリイミドに変換されたゲル状フィルムを形成し；

（3）得られたゲル状フィルムを支持体から分離し、必要に応じ洗浄した後、二軸延伸し、次いで

（4）得られた二軸延伸フィルムを熱処理に付して二軸配向ポリイミドフィルムを形成する。

【0027】工程（1）では、ポリアミック酸の溶液が調製される。ポリアミック酸は、上記の如きジアミン成分とテトラカルボン酸成分からなる。ジアミン成分を構成するp-フェニレンジアミンと異なる芳香族ジアミンおよび3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と異なる芳香族テトラカルボン酸二無水物と

しては、ポリイミドについて前記したものと同一具体例を挙げることができる。

【0028】ポリアミック酸のジアミン成分は、p-フェニレンジアミン単独からなるあるいはp-フェニレンジアミンおよび上記のごときそれと異なる芳香族ジアミンとの組み合わせからなる。後者の組み合わせの場合、p-フェニレンジアミンは、全ジアミン成分に基づき、好ましくは90モル％を超える割合すなわちそれとは異なる芳香族ジアミンが10モル％未満からなる。

10 【0029】また、ポリアミック酸のテトラカルボン酸成分は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物単独からなるあるいは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および上記のごときそれと異なる芳香族テトラカルボン酸二無水物との組み合わせからなる。後者の組み合わせの場合、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物は、全テトラカルボン酸成分に基づき、好ましくは90モル％を超える割合すなわちそれとは異なる芳香族テトラカルボン酸二無水物が10モル％未満からなる。

20 【0030】上記いずれの方法においてもポリアミド酸を得るためには前記の有機溶媒中、ジアミンの使用量が酸二無水物のモル数に対する比として好ましくは0.90～1.10であり、より好ましくは0.95～1.05で反応させポリアミド酸とすることが好ましい。

【0031】このポリアミド酸においてポリマーの末端を封止することが好ましい。末端封止剤を用いて封止する場合、その末端封止剤としては無水フタル酸及びその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びその置換体、無水コハク酸及びその置換体、アミン成分としてはアニリン及びその置換体が挙げられるがこれに限るものではない。

30 【0032】溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンおよび1, 3-ジメチルイミダゾリジノンが用いられる。これらの溶媒は、単独であるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0033】工程（1）によれば、好ましくは、固形分濃度1～15重量％、より好ましくは3～10重量％のポリアミック酸の溶液が調製される。

40 【0034】ついで、工程（2）において、上記（1）で調製した溶液を支持体上に流延して得られたフィルムを支持体と一緒に、無水酢酸と有機アミンを溶解してなる溶液中に浸漬する。この溶液を調製するための溶媒としては、工程（1）で用いられた同じ溶媒から選ばれる少なくとも1種の溶媒が用いられる。

【0035】上記工程（1）で得られたポリアミック酸溶液を支持体上に流延するには、一般に知られている湿式ならびに乾湿式成形方法等のいかなる製膜方法を用いても良い。この製膜方法としてはダイ押し出しによる工法、アブリケーターを用いたキャストイング、コーター

を用いる方法などが例示される。ポリアミド酸の流延に際して支持体として金属性のベルト、キャストイングラムなどを用いることができる。またポリエステルやポリプロピレンのような有機高分子フィルム上に流延しそのまま縮合剤溶液に導入することもできる。これらの工程は低湿度雰囲気下で行うことが好ましい。

【0036】用いられる有機アミン化合物は無水酢酸とポリアミック酸の反応触媒として働くものであり、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミンといった三級脂肪族アミン；N，N-ジメチルアニリン、1，8-ビス（N，N-ジメチルアミノ）ナフタレンの如き芳香族アミン、ピリジンおよびその誘導体、ピコリンおよびその誘導体、ルチジン、キノリン、イソキノリン、1，8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン、N，N-ジメチルアミノピリジンの如き複素環式化合物を用いることができる。このなかで経済性からはピリジンおよびピコリンが好ましい。またトリエチレンジアミン及びN，N-ジメチルアミノピリジンは無水酢酸との組み合わせにおいて、極めて高いイミド基分率が実現可能であり、水に対する耐性の高いゲルフィルムを与えることから好ましく用いられる。この際有機アミン化合物の無水酢酸に対する量としては特に既定するものではないが、0.5mol%以上より好ましくは1.0mol%以上である。

【0037】本発明方法は上記のように工程（2）においてポリアミック酸を溶解しうる溶媒中で無水酢酸とポリアミック酸を有機アミン化合物の触媒存在下に反応させることで、均質かつ高度に膨潤した延伸性に富む未延伸ゲルフィルムを得るところに最大の特徴を有する。

【0038】工程（2）において混合溶液中の無水酢酸の濃度は特定するものではないが、反応を十分に進行させるためには、好ましくは0.5重量%以上99重量%以下である。さらに好ましくは30重量%以上99重量%である。また反応温度は、特に規定するものではないが、混合溶液中の凝固点以上、沸点以下の温度を用いることができる。

【0039】工程（2）において、ゲル状フィルムのゲル状フィルムのイミド基分率が40～100%以上であるとき高い延伸倍率が得られ好ましい。

【0040】工程（3）では、工程（2）で得られた未延伸ゲル状フィルムを支持体から分離したのち二軸延伸に付す。二軸延伸は、未延伸フィルムを支持体から分離したのち、洗浄してから行っても、未洗浄のまま行ってもよい。洗浄には、例えば工程（1）で用いられた溶媒と同様の溶媒が用いられる。

【0041】延伸方法は、一般に知られているいかなる方法を用いても良い。二軸延伸においては同時及び逐次延伸のいずれを用いても良い。また延伸は溶剤中、空気中、不活性雰囲気中、また低温加熱した状態でも良い。

延伸の際の温度としては特に限定するものではないが、溶剤が揮発し延伸性が低下しない程度であればよい。

【0042】工程（3）で二軸延伸に付すゲル状フィルムが300～2000%の膨潤度をもつことにより高い延伸倍率が得られ好ましい。300%以下では延伸性が不十分であり、2000%以上ではゲルの強度が低下しハンドリングが困難となる。

【0043】工程（4）の熱処理を定長ないし緊張下に300～550℃の温度で実施することにより95%を超えるイミド基分率の配向緩和を抑制して実現しうることから好ましい。

【0044】熱処理方法としては熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱の他、熱板、ホットロールを用いた接触による加熱などが例示できるがこれに限定されるものではない。この際段階的に温度をあげることによりイミド化を進行させることが好ましい。

【0045】このようにして得られた延伸ポリイミドフィルムは分子鎖がフィルム面内に強く配向し、特に二軸に延伸することで面内のバランスに優れた高弾性率、高熱寸法安定性ポリイミドフィルムとなり面内の直交する二方向に測定したヤング率の値が10.2GPaを超え、面内方向の熱膨張係数が10ppm/℃より小さいフィルムとなる。このような高弾性率、高熱寸法安定性ポリイミドフィルムは剛性の高さから、厚みが10μm以下の薄いフィルムであっても電子用途、例えば銅箔が積層された電気配線板の支持体などに好適に用いることができる。またフレキシブル回路基板、TAB（テープオートメテッドボンディング）用テープ、LOC（リードオンチップ）用テープの支持体としても用いることができる。また磁気記録テープのベースフィルムとして用いることができる。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明方法をさらに詳しく具体的に説明する。ただしこれらの実施例は本発明の範囲が限定されるものではない。

【0047】なおポリアミド酸の対数粘度は、NMP中ポリマー濃度0.5g/100mlで35℃で測定したものである。また膨潤度は膨潤した状態と乾燥した状態の重量の比から算出した。すなわち、乾燥状態の重さを W_1 、膨潤時の重さを W_2 とした場合

$$\text{膨潤度} = (W_2 / W_1 - 1) \times 100$$

として算出した。また強伸度測定は50mmX10mmのサンプルを用い、引張り速度5mm/minで行いオリエンテックUCT-1Tによって測定を行ったものである。

【0048】面内方向熱膨張係数はTAインストルメントTMA（TA2940）により25mmX4.5mmのサンプルを用いて、10℃/minの昇温速度で、まず250℃まで加熱し、室温まで冷却したのち、再び250℃まで加熱した時の熱膨張曲線を求め、50～25

0℃間の熱膨張曲線の勾配からとめた。

【0049】イミド基分率は、フーリエ変換赤外分光計 (Nicolet Magna 750) を使用し、透過法により測定したピーク強度比から以下のように決定した。

$$(\text{イミド基分率}) = (A_{720} / A_{1024}) / (A_{0720} / A_{01024}) \times 100$$

A_{720} : サンプルの720 cm⁻¹ イミド結合由来ピークの吸収強度

A_{1024} : サンプルの1024 cm⁻¹ ベンゼン環由来ピークの吸収強度

A_{0720} : 450℃熱処理フィルムの720 cm⁻¹ イミド結合由来ピークの吸収強度

A_{01024} : 450℃熱処理フィルムの1024 cm⁻¹ ベンゼン環由来ピークの吸収強度

【0050】【実施例1】攪拌装置、窒素導入管を備えたセバラブルフラスコ中でp-フェニレンジアミン1.2重量部をNMP 40.0重量部に溶解した。この溶液を氷浴を用いて0℃まで冷却した後、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物33.2重量部を添加し、攪拌した。発熱がなくなった時点で冷却するのを止め、室温で3時間攪拌し反応を終了した。反応終了後窒素雰囲気下で濾過したのち脱泡し、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液のポリマー濃度は10重量%で、対数粘度は5.3であった。

【0051】このポリアミック酸溶液を、PETフィルム上に厚み1.0mmのドクターブレードを用いてキャストし、NMP 500ml、無水酢酸350ml、ピリジン150mlからなる脱水縮合浴に導入し10分間浸漬しゲル化させたのちガラス基板から剥離しゲルフィルムを得た。このゲルフィルムのイミド基分率は45%であった。

【0052】得られたゲルフィルムをNMPに室温下15分浸漬させた後、両端をチャックで固定し、室温下2軸方向に各3倍に5mm/secの速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は650%であった。

【0053】延伸後のゲルフィルムを枠固定し熱風循環式オーブンをを用い160℃~450℃の間で段階的に温度を上げ乾燥及び熱処理をおこない、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚みは10μm、面内の直交する二方向に測定した引張り弾性率は11.0GPa、13.2GPa、引張り強度は0.48*

*GPa、0.54GPa伸度は25.2%、18.3%、熱膨張係数は4ppm/℃、4ppm/℃であった。またイミド基分率は99%であった。

【0054】【実施例2】実施例1と同様の方法を用いてポリアミック酸溶液を調製した。このポリアミック酸溶液を、PETフィルム上に厚み1.0mmのドクターブレードを用いてキャストし、無水酢酸100ml、トリエチレンジアミン25g、N-メチル-2-ピロリドン800mlからなる浴に導入し10分反応固化させたのちPETフィルムから剥離し、さらに10分計20分反応させることでゲルフィルムを得た。アミド結合由来のピークは観察されず、イミド基分率は99%であった。得られたゲルフィルムをNMPに室温下15分浸漬させた後、両端をチャックで固定し、室温下2軸方向に各2.9倍に5mm/secの速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は680%であった。

【0055】延伸後のゲルフィルムを枠固定し熱風循環式オーブンをを用い、200℃で20分乾燥した後、450℃まで徐々に温度を上げ、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚みは10μm、面内の直交する二方向に測定した引張弾性率は11.7GPa、13.4GPa、伸度は26.0%、28.6%、引張強度は0.53GPa、0.65GPa、熱膨張係数は6ppm/℃、6ppm/℃であった。またイミド基分率は100%であった。

【0056】【比較例】上記実施例で得られたポリアミド酸を、ガラス基板上に厚み0.6mmのドクターブレードを用いてガラス基板上にキャストした。つぎに熱風循環式オーブンで120℃で20分乾燥したのち、得られたポリアミック酸フィルムをガラス板より剥離し金枠に固定した。このポリアミック酸フィルムを450℃まで徐々に温度を上げ、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚みは12μm、引張弾性率は縦9.52GPa、横9.14GPa、伸度は縦41.7%、横45.0%、引張強度は縦0.49GPa、横0.48GPa、熱膨張係数は14ppm/℃、15ppm/℃であった。

【0057】【発明の効果】本発明の方法を用いることで、延伸配向により力学特性および熱寸法安定性の改善されたポリイミドフィルムを製造できる。

フロントページの続き

(8)

特開 2003-145561

(72)発明者 定延 治朗

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内

F ターム(参考) 4F071 AA60 AC12 AE19A AF20

AF45 AF54 AG05 AG12 AG28

AG34 AH12 BA02 BA09 BB02

BB08 BC01

4F205 AA40 AB19A AC05 AG01

AH33 GA07 GB02 GC06 GE22

GE24 GF03 GF24 GW05 GW21

4J043 PA02 PA04 PA19 PB23 PC015

PC016 PC135 PC136 PC185

PC186 QB15 QB26 QB31

RA35 SA06 SB01 TA22 TA47

TA66 TB01 UA121 UA132

UA672 VA011 VA062 XA03

XA16 XA36 XB05 YA13 YA23

YA29 ZA35 ZB50